(1) 日本国特許庁 (JP)

⑩特許出願公開

⑩ 公開特許公報(A)

昭59—126484

⑤Int. Cl.³C 09 J 3/16// C 08 G 69/26

識別記号

庁内整理番号 7102-4 J 7142-4 J 43公開 昭和59年(1984)7月21日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 8 頁)

切ホットメルト型接着剤組成物

②特

願 昭58-1781

阪下健

20出

願 昭58(1983)1月11日

砂発 明

岩国市錦見三丁目20番3号

70発明者

者

橋本英彦

山口県玖珂郡和木町和木二丁目

4番8号

⑫発 明 者 池田秋夫

大竹市御園一丁目3番4号

⑪出 願 人 三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2

番5号

個代 理 人 弁理士 山口和

明細 植

1. 発明の名称

ホツトメルト型接着剤組成物

- 2. 特許請求の範囲
- (1) ナフタレンジカルボン酸成分単位が40を越 えて100モルラの範囲およびナフタレンジカル ボン酸成分単位以外の芳香族系ジカルボン酸成 分単位が0ないし60モル多未満の範囲からな る芳香族系ジカルボン酸成分単位包および炭素 数6ないし12の脂肪族アルキレンジアミン成 分単位(0)からなるポリアミドを含有するホット メルト型接着剤組成物。
- (2) 機硫酸中で30℃で測定したポリアミドの極限粘度(η)が、0.3ないし2.5の範囲にあるポリアミドである特許請求の範囲第(1)項に記載のホットメルト型接着剤組成物。
- (8) 該ポリアミド100重量部に対して3ないし150 重量部の範囲にありかつ平均粒径が0.1mμないし 150μの粉末状無機充填剤を含有する特許請求 の範囲第(1)項に記載のホントメルト型組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、低温から高温に到る接着性能、耐 候接着性能および耐水接着性能に優れ、とくに 耐ヒートサイクル耐久性ならびに高温における 耐水耐久性に優れたポリアミド系ホットメルト 型接着削組成物、とくに金属に対して優れた接 着性能を示すポリアミド系ホットメルト型接着 別組成物に関する。

近来、接着剤とくに金属用ホットメルト型接着削は航空機、自動車、工建機、機械組立て等の分野にないてその揺用が急放に伸びているが、これらの技術分野に使用されるホットメルト型接着別の性能としては、低温から高温に到しては、低温から高温に対しては、低温から高温に対して、低温から高温に対して、大力の機能になける引張りせん断強度、T型刺離強度などの後着性能に後れることが関係を対して、大力を使れること、接着速度が優れること、作業性に優れることなどの性能に高い情頼性が要求されている。

従来、接着剤にはその組成の面から多くの種 類の接着剤が知られている。とくに金属用接着 剤としては、アクリル系接着剤、シアノアクリ ル系接着剤、エポキシ系接着剤、ナイロンなど の脂肪族ポリアミド系接着剤、脂肪族ポリアミ ド・エポキシ系接着剤、ビニル・フェノリック 系接着剤、ニトリル・フエノリック系接着剤、 ポリイミド系接着剤などが従来から使用されて いる。とれらの金ム用接着剤のうちで、アクリ ル系接着剤、シアノアクリル系接着剤、エポキ シ系接着剤、ナイロンなどの脂肪族ポリアミド 系接着剤および脂肪族ポリアミド・エポキシ系 接着剤は高温での接着性能および耐水接着性能 に劣り、100℃以下の温度における使用が許容 されるに過ぎない。また、ピニル・フェノリッ ク系接着剤なよびポリイミド系接着剤は高温での 接着性能はかなり改善されるが、まだ充分である とは言い鮭く、耐水接瘡性能の面からも劣つてい る。いずれの接着削も前記技術分野で使用される 金属用接着剤に要求される性能を充足するもので

はなく、限られた分野の限られた用途に利用されているに過ぎない。

また、従来、芳香族系ジカルポン酸成分単位 および脂肪族系ジアミン成分単位からなるポリ アミドがホットメルト型接着剤として便用し得 ることも種々の先行技術文献に提案されている。 たとえば、特公昭 45-6825号公報、特公昭 54-3767号公報、特開昭 51-41738 号公報、 特開昭 46-1342 号公報、米国特許第3,790,423 号明細醇などには、種々の芳香族系ジカルポン 酸成分単位および種々の脂肪族系ジアミン成分 単位からなりかつ種々の組成のポリアミドがホ ツトメルト型接着剤として使用し得ることが記 収されている。しかし、これらの先行技術文献 **に記載されているいずれのポリアミドをホット** メルト型接着剤、とくに金属用のホットメルト 型接着剤として使用しても、高温における接着 性能、耐熱耐久性、耐候耐久性、耐ヒートサイ クル耐久性ならびに耐水耐久性に劣り、金属用 接着剤に要求される接着性能を充分に満足する

ものではない。

すなわち、本発明は、ナフタレンジカルボン 酸成分単位が 4 0 を越えて 100モルラ の範囲お よびナフタレンジカルボン酸成分単位以外の芳 香族ジカルボン酸成分単位 0 ないし 6 0 モルラ 未満の範囲からなる芳香族系ジカルポン酸成分 単位(a) および炭素数 6 ないし12 の脂肪族アル キレンジアミン成分単位(b) からなるポリアミド を含有するホントメルト型接着剤組成物である。

本発明のホットメルト型接着剤組成物に接着成分として使用されるポリアミドは、ナフタレン・カルボン酸成分単位が40を超えて100モルカの範囲かよびナフタレン・カルボン酸成分単位リカルボン酸成分単位リカルボン酸成分単位(2)からなるポリアミドである。酸ポリアミドの機能のであるがリアミアのほどによりは1.5 ないし2.5 は1.80 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/8 0 1/

本発明のホットメルト型接滑剤組成物用ポリアミドを構成する芳香族系ジカルボン酸成分単位(a)のうちのナフタレンジカルボン酸成分単位

特周昭59-126484(3)

として具体的には、2.6ーナフタレンジカルボン酸、2.5ーナフタレンジカルボン酸、1.5ーナフタレンジカルボン酸などを例示することができ、ナフタレンジカルボン酸成分単位以外の芳香族系ジカルボン酸成分単位として具体的には、テレフタル酸、4.2 ーピフェニルジカルボン酸、4.4′ー ピフェニルジカルボン酸、4.4′ー ピフェニルジカルボン酸、4.4′ー ピフェニルジカルボン酸、4.4′ー ピフェニルジカルボン

$$\mathsf{HO_1C-}\textcircled{O}-\times-\textcircled{O}$$

(X:-O-、-S¬、-SQ-、-O(CH_x)_n-O¬、-CH_x-)
2.6-ピリジンジカルボン酸などの芳音族系ジカルボン酸成分単位を測示することができる。
これらの芳音族系ジカルボン酸成分単位は二種以上の混合成分であつてもよい。芳香族系ジカルボン酸成分単位(a)の組成は、ナフタレンジカルボン酸成分単位単独であつてもよいが、ナフタレンジカルボン酸成分単位単独であつてもよいが、ナフタレンジカルボン酸成分単位とナフタレンジカ

ルポン酸成分単位以外の前記例示の芳香族ジカ ルポン設成分単位の混合物であつてもよい。い すれの場合にも該ポリアミドを構成する芳香族 系ジカルボン酸成分単位(a)の組成は、ナフタレ ンジカルボン酸成分単位が40を超えて100 モルもの範囲およびナフタレンジカルポン酸成 分単位以外の芳香族ジカルポン設成分単位が□な いし6日モルぁ未満の範囲からなることが必要 である。さらに芳沓族系ジカルポン锿成分単位 (4)の組成は、ナフタレンジカルポン酸成分単位 が40を越えて85モルぁの範囲およびナフタ レンジカルボン酸成分単位以外の芳香族系ジカ ルポン設成分単位が15ないし60モルぁ未満 の顧問にあると、ポリアミドの軟化点が高くな らず低温で施工できしかも低温から高温に到る 広範囲の温度条件下の接着性能、耐熱耐久性な らびに耐水耐久性が向上するようになるのでと くに好ましい。

芳香族系ジカルボン酸成分単位(a)の組成がナフタレンジカルボン酸成分単位が40モル多未

満になりか つナフタレンシカルポン酸成分単位 以外の芳智族ジカルポン酸成分単位が6日モル 多以上になると、ホントメルト型接着剤の軟化 温度が高くなり施工時に高温を必要としたり、 欧化温度が高くない場合は高温での接着性能、 耐熱耐久性ならびに耐水耐久性が低下するよう になる。該ポリアミドを構成する芳香族系ジカ ルポン酸成分単位(a)のナフタレンジカルポン酸 成分単位としては2.6ーナフタレンジカルポン 酸成分単位であるととが好ましい。また削記芳 香族系ジカルボン酸成分単位(a)のナフタレンジ カルポン酸成分単位以外の芳香族系ジカルポン 酸成分単位のうちではテレフタル酸成分単位ま たはイソフタル酸成分単位であることが好まし く、とくにテレフタル酸成分単位であることが 好ましい。また該ポリアミドを構成する前記芳 香族系ジカルボン酸成分単位(a)は、ナフタレン ジカルポン酸成分単位以外の前記芳香族ジカル ポン酸成分単位を主成分とするものであるが、 前記必須成分の他に、少量のトリメリット酸、

ピロメリット酸などの三塩基性以上の多価カル ボン酸成分単位を含んでいても差し支えない。

本発明のホットメルト型接着剤組成物用ポリ アミドを構成する脂肪族アルキレンジアミン成 ルキレンジアミンであり、具体的には1,6ージ アミノヘキサン、1,7ージアミノヘプタン、1, 8ージアミノオクタン、1,6ージアミノー2.5 ージメテルヘキサン、1,6ージアミノー2,4ー シメチルヘキサン、1,6-シアミノー3,3-ジ メチルヘキサン、 1.6ージアミノー 2.2ージメ チルヘキサン、 1,9ージアミノノナン、 1,7~ シアミノー2,3ージメチルヘプタン、1,7ージ アミノー 2,4ージメチルヘプタン、1,7ージア ミノー 2,5ージメチルヘブタン、 1,7ージアミ ノ2.2ージメチルヘプタン、1.10ージアミノ デカン、1,8ージアミノー1,3ージメチルオク タン、1,3ージアミノー1,4ージメチルオクタ ン、1,8-ジアミノー2,4-ジメチルオクタン、 1.8-シアミノー3.4-ジメチルオクタン、1.

特開昭 59-126484 (4)

8-ジアミノー1.5-ジメチルオクタン、1.8 ージアミノー 2,2ージメチルオクタン、 1,0ー ジアミノーふるージメチルオクタン、1,8ージ アミノー 4.4ージメチルオクダン、 1.6ージア ミノー2,4ージェチルヘキサン、1,11ージア ミノウンデカン、 1,12-ジアミノドデカンな どの各成分単位を例示することができる。これ らの脂肪族アルキレンジアミン成分単位(b)のう ちでは、 1,6ージアミノヘキサン成分単位、1,8 ージアミノオクタン成分単位、 1,10ージアミ ノデカン成分単位、1、1 2 - ジアミノドデカン成 分単位またはこれらの混合成分単位であること が好ましく、とくに110ージアミノデカン成 分単位であることが好ましい。また、前記脂肪 筷アルキレンジアミン成分単位(D)は前記必須成 分を主成分とするものである。

また、本発明のホットメルト型接着削組成物のうちでは、ポリアミドを構成する芳香族系ジカルボン酸成分単位(ロ)が2.6ーナフタレンジカルボン酸成分単位およびテレフタル酸成分単位

系ジカルボン酸成分単位(a)に相当する芳香族系ジカルボン酸と前記脂肪族アルキレンジアミン成分単位(b)に相当する脂肪族アルキレンジアミンとのナイロン塩から溶融法によつて重縮合させることにより製造することもできる。本発明のホットメルト型接着剤には、いずれの方法によつて製造されたポリアミドを使用することもできる。

 でありかつ脂肪族アルキルンジアミン成分単位 (b)が 1,10 ージアミノデカンからなるポリアミトを含む接着剤であることがとくに好ましい。

本発明のホットメルト型接着剤組成物に用い られる前記ポリアミド(A)は、従来公知の種 々の方法によつて製造することができる。たと えば、前記ポリアミドは、 Paul W. Morgan 著、 Interscience Publishers 発行(1965年)、 [Polymer Reviews11 Condensation Polymers By Interfacial and Solution Methods] & L O Von H. Hopff and A. Krieger, Makromol. Cnem. $\sqrt{47}$, 95~1 13(1961)に記載されているように、該 ポリアミドの構成成分単位の前記芳香族系ジカ ルポン酸成分単位(a)に相当する芳香族ジカルボ ン酸のジ酸ハライドと前記脂肪族アルキレンジ アミンを烙板法によつて重縮合させることによ り製造することもできるし、界面法によつて重 縮合させることにより製造することもできる。 また該ポリアミドの構成成分単位の前記芳香族

充塡剤は未変性のままでも好適に使用できるが、 シランあるいはチタネートなどのカップリング 剤で変性したものも好適に使用することができ る。これらの粉末状無機充填削は2個以上の混 合物として使用することもできる。該粉末状無 機充塡剤は、平均粒径が通常 0.1 m μ α い し 150μ、好ましくは1mμないし100μの 範囲にあるものである。これらの粉末状無機充 順剤のうちではシリカ、アルミナ、シリカ・ア ルミナまたはこれらのチタネートカツプリング 変性物を配合すると、接着剤組成物の耐熱耐久 性、耐ヒートサイクル耐久性、耐候耐久性およ び高温における耐水耐久性などの接着性の優れ た疫塩剤が得られるのでとくに好適である。故 初宋状無被死頭剤の配合割合は、前記ポリアミ ド 100 重量部に対して通常 3 ないし 150 重量 が、好ましくは5ないし120重量部の範囲、と くに好ましくは10ないし100重量部の範囲で ある。

本発射のホットメルト型接着利組成物は、前

特別昭59-126484(5)

記ポリアミドを必須被放放分とするものであるが前記ポリアミドを前記粉末状無協充填剤とからなる組成物である場合もある。さらには、該両構成成分の外に他の成分を含む低級である場合もある。本発明のホットメルト望接着別に必要に応じては、できれる前記解放成分以外の成分としては、従来から公知の金融用接着別、増入の公司の金融用接着別として具体的にはたとなば前記のアクレル系接着別、としてリルを送る別、エボキン系接着別、エボキン系接着別、エボキン系接着別、エボキン系接着別、エボキン系接着別、エボキン系接着別、エボキン系接着別、エボキン系接着別、エボキン系接着別、エボキン系接着別、エボキン系接着別、エボキン系接着別、エボーンの系接着別、エボーンの系接着別、エボーンの系接着別、ボリアミド系接着別などを例示するととができる。

本発明のホットメルト型接着剤の使用形態としては、前述のことく前記ポリアミドまたはポリアミドに必要に応じて配合される前記粉末状無微光 項別からなる組成物を溶触混線状態で使用することもできるし、前記粉末状 無 械 充 塡剤か らなる

溜法により接路する場合には、加熱処理条件は便用する前記ポリアミドを含む樹脂組成物の融点(軟化点)より異なるが、通常は融点(軟化点)ないし融点(軟化点)+100℃、好ましくは融点(軟化点)ないし融点(軟化点)+50℃の温度である。接着の際に加圧することは接着強度を増し、均一にするうえで好適であるが、通常は0.1kg/cd 以上、好ましくは0.2 ないし10kg/cd の範囲である。

次に、本発明のホットメルト型接着剤を実施例により具体的に脱明する。なお以下の参考例、実施例および比較例を示す級1ないし級2において 使用した昭記号はそれぞれ次の化合物を示す。

ND: 2、6ーナフクレンジカルポン酸

TA:テレフタル設

IA:イソフタル設

C₁₀ DA : 1、1 U - ジアミノデカン C₁, DA : 1、1 2 - ジアミノドデカン フィルム、シート、フィラメント、粒状物、 好体 を被接着物の間におき、プレスによつて加熱圧着 させる方法を採用することもできる。

本発明のホットメルト型接着剤は、金属の他に 根雄、石材、磁器、ガラスなどの波着体の接近に 利用することができる。これらの彼獪体のうちで、 本発明のホットメルト型接触剤は金属間の接着ま たは金属と前記他の被辩体との間の接着のように、 金與用接觸削として特化度れている。被循体の金 満としては、鉄、アルミニウム、鋼、クロム、ニ ツケル、チクン、ジルコニウム、錫、亜鉛、金、 顕および前記金融を含む確々の合金などを例示す ることができる。前記被指体のうちで金銭の接端 化本記明のホットメルト型接着剤を使用する場合 化は、放金属化表面処理を施すことが好適である。 袋面処理方法としては、機械的に研磨する方法、 化学的に処理する方法、トリクロルエチレン、ア セトンなどの招削で表面洗浄を行り万法などの値 々の方法がそれぞれの目的に応じて採用される。

本発明のポットメルト型接着剤を用いて加熱圧

(1) ポリアミドの製造

谷岩例 1.

1、10ージアミノデカンー2、6ーナフタレンジカルボン酸ナイロン塩 9.728(25mM)、1、10ージアミノデカンーテレフタル酸ナイロン塩 8.468(25mM)を100mlび応結に仕込み、系内をN. 游園気にした後N. 気流下2hrで200℃から330℃にまで昇盛し、抗拌下生成する水を系外に追い出した。その低33UC、1mmHgの染料で0.5hr反応を統行して2、6ーナフタレンジカルボン酸版分単位、テレフタル酸成分単位と1、10ージアミノデカン成分単位とからなるボリアミド13.18を得た。このボリアミドのジカルボン酸成分単位中の2、6ーナフタレンジカルボン酸成分単位は52モルメ、吹化点は255℃、conc H. SO、中30℃で測定した(7)は1.12d4/gであつた。

谷岑例2~5

表 1 に記収のナイロン場を表 1 に記収した資用いて、 谷考例 1 と 回一の条件で各ポリアミドを合成した。 結果を表 1 に示した。

		参考例 1	哲考例2	参考例3	参考例 4	参考例5
原料	ナイロン塩	ND.G.DA TA.G.DA	ND • C ₁₀ DA TA • C ₁₀ DA	ND•C, DA TA•C, DA	ND • C. DA IA • C. DA	ND • C ₁₀ DA I A • C ₁₀ DA
	使 用 貴 (9)	9.72 8.46	1 4.5 7 4.2 3	1 0.4 2 9.1 6	9.72 8.46	4.8 6 1 2.6 9
	ジカルボン酸成分単位中のND成分単位のモル多	5 0	75	50	50	2 5 ,
ಸ ೇ	収 率 (多)	. 80	8 4	85	. 81	8 4
リアミド	ジカルボン酸成分単位中のND成分単位のモルも	5 2	77	5 1	53	28
	(ヵ) (dಒ/ø , conc. H,SO。中, 3Uで)	1.12	1.30	1.31	1.49	1.38
	秋 化 点 (℃)	255	275	2 4 5	230	215

[1] 試験片の作製

参考例に記載のボリアミドは冷凍粉砕器によって粉砕し125メッシュバス品を単独あるいは後記粉末状無機充塡剤と粉体プレンドし、プレス成型機によつてNz雰囲気下、軟化点より50 で高い温度で圧縮成型し、0.2 mm 厚のプレスシートを作つた。これらのプレスシートを長さ100m、幅10m、厚さ1mmのステンレス鋼板(SUS 304、2 B仕上げ、アセトン脱脂処理)の先端部(1cd)に狭み、旅え板を当てて軟化点より20で高い温度で5kg/cdの圧力下、10分間冷却してはみ出し部を削り取り、引限りせん断試験片を作製した。

[四] 性能評価方法

(1) 引張りせん断強度

引張りせん断強度制定試験片を所定の温度で 10分間空気雰囲気下に保持し、その温度で試験片を50mm/mmiの引張り速度で引張りせん断 するととによつて所定の温度における強度を測 定した。

(2) 耐熱老化性(耐熱耐久性)

引張りせん断試験片を14日間空気雰囲気下で200℃の温度に保持した後冷却し、24℃における引張りせん断強度を測定した。また、前配川の方法で熟劣化を起こさせることなく24℃で測定した引張りせん断強度に対する前記熱劣化試験片の引張りせん断強度の百分率で耐熱 老化性の保持率を示した。

(3) 耐筛水耐久性

引張りせん断試験片を97~100℃の水道水の能水中に7日間漫讚した後取り出し、24℃に10分間保持し、24℃における引張りせん断強度を測定した。前記(1)の方法で滞水劣化を起こさせることなく24℃で測定した引張りせん断強度に対する前記耐熱水試験片の引張りせん断強度の百分率で耐那水耐久性の保持率を示した。

(4) 耐ヒートサイクル耐久性

特局昭59-126484 (7)

1サイクルをエ・t、、150℃、エ・t、-30℃の各温度に各々1時間引張りせん断試験片を保持する条件とし、100サイクル経過後の24℃の引張りせん断強度を測定した。前記(1)の方法でヒートサイクル劣化を起こさせることなく24℃で測定した引張りせん断強度に対する前記耐ヒートサイクル試験片の引張りせん断強度の百分率で耐ヒートサイクル耐久性の保持率を示した。

(5) 耐傍耐久性

引張りせん断試験片をサンシャインウェザロメーターに1000時間保持した後取り出し、24 ででの引張りせん断強度を測定した。前記(1)の 方法で劣化を起こさせることなく24でで測定 した引張りせん断強度に対する前記耐候耐久性 試験片の引張りせん断強度の百分率で耐修耐久 性の保持率を示した。

娶施例1~8、比較例1

数 2 に示したポリアミド単独または粉末状無機

比較例 3

実施例1において、参考例1に記載のポリアミドを使用する代りにエポキシ系接着剤(セメダインK.K.製、恋品名 EP-1U6)を用い、 これをステンレス鋼板に熱布して重ね合わせ、 0.5kg/cmの圧力下150℃で20分間硬化させて試験片を作製した。接着力の試験は実施例1と同様に行つた。 結果を教2に示した。

充填剤を表 2 に配較した配合割合でプレンドした 組成物を用いて前述の試験片を作成し、前記性能 を評価した。その結果を獲 2 に示した。

以下の実施例および比較例において要2に示した粉末状無機充填削は次のものである。

注 1、イリノイミネラル社製、商品名 I MSIL® A – 10

注2、イリノイミネラル社製、商品名 IMSIL®

注る、イリノイミネラル社製、商品名 IMSIL® K

比較例2

実施例1において、参考例1に記載のポリアミトを使用する代りにフィルム状のニトリル・フェノリック系接溜剤(ソニーケミカルK.K.製、商品名D-3032)を用い、5kg/cdの圧力下200でで20分間圧着した他は実施例1と同様に行つた。結果を裂2に示した。

表 2

		実施例1	契施例2	实施例3	安施例 4	突旋例 5	实施例6
	ポリプミド砂洗例	在考例 1	谷学例2	参考例3	哲考例 4	在考例 1	参考例 1
接	ポリプミド	-					
桜	ジカルポン <table-cell>成分単位</table-cell>	AT. DN	ND•TA	ND-TA	ND-TA	ND•TA	ND • TA
邪	ジカルボン設成分単位中のND成分単位 (モル多)	52	77	5 1	53	52	5 2
翻	ジアミン成分単位	G ₁₀ DA	G. DA	G.DA	C, DA	C ₁ DA	C₁₀ DA
~~	[η] (dL/g)	1,12	1.30	1.3 1	1.49	1.12	1.12
48	粉末状無极充填剤						(440)
成	穆 類	-	-	-	-	(注1) シリカ	(注2) シリカ
a	平均粒径 (μ)	-	-	_	-	10	. 25
物	配合割合(抵供部/100抵益部)	0	0	0	G	3 3	33
_	引張りせん断強度 (kg/cfl)						
	-30 °C	365	343	340	321	360	361
	24℃	341	320	305	.302	338	336
接	100℃	232	270	205	185	235·	237
	180 °C	140	178	113	98	1 4 5	146
殆	耐 熟 老 化 性 2.4℃(kg/cm²)	293	272	223	211	294	289
1	保持率 (多)	86	85	73	70	87	86
性	耐沸水耐久性 2.4℃(kg/cm)	208	214	168	1 5 1	294	289
	. 保持率 (%)	61	67	55	50	87	86
能	耐ヒートサイクル性 24℃(kg/ck)	276	. 262	229	230	311	306
	保持率 (多)	8 1	82	7 5.	76	92	91
	耐 侯 耐 久 性 24℃(kg/cm²)	3 1 4	291	268	266	328	323
	保持率 (%)	92	91	88	88	97	96

表 2 (つづき)

		実施例7°	寒施例8	比較例1	比較例2	比較例3
	ポリアミド製造例	哲考例 1	. 标考例 1	传考例 5	_	-
採	ポリアミド					
77**	ジカルポン酸成分単位	ND • TA	A.T. DN	ND · IA	/=トリルー\	(エポキン系)
疳	ジカルポン酸成分単位中のND成分単位(モル多)	5 2	52	28	フエノリツ	接着剂
剤	ジアミン成分単位	C, DA	G.DA	C ₁₀ DA	人ク系接溯剤	
	(η) (dL/g)	1, 1 2	1, 1 2	1.3 8		
相	粉末状無機充填剤	(), 7)	/ int 2 3			
成	称 夠 .	(注3) チタネート条件シリカ	(注る) チクホート数件シリカ	_		
700	平均粒径 (μ)	10	10	_		
160	配合割合(重量部/100重量部)	33	67	o		
	引労りせん断強度 (kg/cd)					[
	-30 C	353	350	. 263	331	243
	2 4 °C	3 3 1	315	243	228	225
接	100 C	239	241	· 120	95	98
	180 °C	149	153	3 0	- 0	-0
猫	耐 熟 老 化 性 2.4℃(kg/cễ)	291	268	158	1 4 7	98
	供持翠 (另)	88	85	65	64	4.4
侳	耐 挑 水 耐 久 性 2.4°C (kg/ci)	3 U 1	296	104	52	72
	- 保持率 (%)	9 1	9 4	43	23	32
能	耐ヒートサイクル性 24℃(kg/ぷ)	308	296	153	185	153
	保持率 (4)	93	9 4	63	8 1	68
	耐 飯 耐 久 性 -24℃(kg/cil)	3 2 4	309	202	190	164
	保持率 (5)	98	98	83	83	. 73